PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08G 18/76 — A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 97/10278**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. März 1997 (20.03.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03946

(22) Internationales Anmeldedatum: 9. September 1996 (09.09.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 34 163.5 15. September 1995 (15.09.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: GENZ, Manfred [DE/DE]; Friedhofstrasse 1a, D-49401 Damme (DE). HASELHORST, Walter [DE/DE]; Kurt-Tucholsky-Strasse 5, D-49088 Osnabrück (DE). JESCHKE, Torsten [DE/DE]; An der Buddemühle 1, D-49152 Wehrendorf (DE). BRUNS, Ute [DE/DE]; Nachtigallenstrasse 52, D-49808 Lingen (DE). BOLLMANN, Heinz [DE/DE]; Heeker Strasse 82, D-49594 Alfhausen (DE). STRAUSS, Michael [DE/DE]; Grüner Weg 10, D-49448 Lemförde (DE). SCHOLZ, Wolfgang [DE/DE]; Gartenstrasse 18, D-49448 Lemförde (DE). VOELKEL, Rüdiger [DE/DE]; Schannenbacher Weg 2, D-64625 Bensheim (DE). PEUKER, Hartmut [DE/DE]; Moorweg 1, D-49143 Bißendorf (DE). HELLMANN, Gerhard [DE/DE]; Wellsring 66, D-67098 Bad Dürkheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD OF PREPARING COMPACT OR CELLULAR POLYURETHANE ELASTOMERS AND ISOCYANATE PREPOLYMERS SUITABLE THEREFOR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOMPAKTEN ODER ZELLIGEN POLYURETHAN-ELASTOMEREN UND HIERFÜR GEEIGNETE ISOCYANATPREPOLYMERE

(57) Abstract

The invention concerns a method of preparing compact and preferably cellular polyurethane elastomers by reacting a) high molecular polyhydroxyl compounds and optionally b) low molecular chain-extending and/or crosslinking agents with c) 1,5-naphthylene diisocyanate and at least one additional aromatic diisocyanate, selected from the group comprising toluylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, 3,3'-dimethyl diphenyl diisocyante, 1,2-diphenylethane diisocyanate and phenylene diisocyanate, and/or aliphatic diisocyanate with between 4 and 12 carbon atoms and/or cycloaliphatic diisocyanate with between 6 and 18 carbon atoms, the structural components (a), (c) and optionally (b) advantageously being reacted by the prepolymer method, in the presence or absence of d) catalysts, e) expanding agents and f) additives. The invention further concerns isocyanate prepolymers suitable for this method.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung von kompakten und vorzugsweise zelligen Polyurethan-Elastomeren durch Umsetzung von a) höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen und gegebenenfalls b) niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln mit c) 1,5-Naphthylen-diisocyanat und mindestens einem zusätzlichen aromatischen Diisocyanat, ausgewählt aus der Gruppe Toluylen-diisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethan-diisocyanat und Phenylen-diisocyanat, und/oder aliphatisches Diisocyanat mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und/oder cycloaliphatisches Diisocyanat mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, wobei die Aufbaukomponenten a), c) und gegebenenfalls b) zweckmäßigerweise nach der Prepolymerfahrweise zur Reaktion gebracht werden, in Gegenwart oder Abwesenheit von d) Katalysatoren, e) Treibmitteln und f) Zusatzstoffen, und hierfür geeignete Isocyanatprepolymere.

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von kompakten oder zelligen Polyurethan-Elastomeren und hierfür geeignete Isocyanatprepolymere

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung von kompakten und vorzugsweise zelligen Polyurethan-Elastomeren, im folgenden auch abgekürzt PU-Elastomere genannt, durch Umsetzung von

a) höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen und gegebenenfalls

b) niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln mit

c) 1,5-Naphthylen-diisocyanat und mindestens einem zusätzlichen aromatischen Diisocyanat, ausgewählt aus der Gruppe Toluylen-diisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethan-diisocyanat und Phenylen-diisocyanat und/oder aliphatischen Diisocyanat mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanat mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen,
wobei die Aufbaukomponenten (a), (c) und gegebenenfalls (b) vorzugsweise nach der Prepolymerfahrweise zur Reaktion gebracht werden,

in Abwesenheit und vorzugsweise in Gegenwart von

d) Katalysatoren,

e) Treibmitteln und

f) Zusatzstoffen,

und hierfür geeignete Isocyanatprepolymere, vorzugsweise solchen auf Basis von 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und 1,5-Naphthylen-diisocyanat (NDI).

Die mikrozellularen PU-Elastomeren zeigen hervorragende statische und dynamische Kennwerte. Aufgrund ihrer spezifischen Dämpfungscharakteristiken und Dauergebrauchseigenschaften finden sie insbesondere Verwendung in Vibrations- und Stoßdämpfenden-Systemen.

Die Herstellung von kompakten oder zelligen, z.B. mikrozellularen, PU-Elastomeren ist seit langem aus zahlreichen Patent- und Literaturveröffentlichungen bekannt.

Ihre technische Bedeutung beruht auf der Kombination hochwertiger mechanischer Eigenschaften mit den Vorteilen der kostengünstigen Verarbeitungsmethoden. Durch die Verwendung verschiedenartiger chemischer Aufbaukomponenten in unterschiedlichen Mengenverhältnissen können thermoplastisch verarbeitbare oder vernetzte, kompakte oder zellige PU-Elastomere hergestellt werden, die sich hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit und ihren mechanischen Eigenschaften vielfältig unterscheiden. Eine Übersicht über PU-Elastomere, ihre Eigenschaften und Anwendungen wird z.B. im Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane. 1. Auflage, 1966, herausgegeben von Dr. R. Vieweg und Dr. A. Höchtlen, 2. Auflage, 1983, herausgegeben von Dr. G. Oertel, und 3. Auflage, 1993, herausgegeben von Prof. Dr. G.W. Becker und Prof. Dr. D. Braun, (Carl-Hanser-Verlag, München, Wien) gegeben.

Mikrozellulare PU-Elastomere zeichnen sich in Bezug auf die in analoger Weise verwendbaren Gummitypen durch ihre deutlich besseren Dämpfungseigenschaften bei einer ausgezeichneten Volumenkompressibilität aus, so daß sie als Bestandteile von schwingungs- und stoßdämpfenden Systemen, insbesondere in der Automobilindustrie, Verwendung finden. Zur Herstellung von mikrozellularen PU-Elastomeren haben sich Umsetzungsprodukte aus 1,5-NDI und Poly(ethylenglykoladipat) mit einem Molekulargewicht von 2.000, die in Form eines Isocyanatprepolymeren mit einer aktivatorhaltigen, wäßrigen Lösung eines Fettsäuresulfonats zur Reaktion gebracht werden, bewährt. (Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, 1. Auflage, Seiten 270ff.)

Da solche Basisformulierungen mikrozellulare PU-Elastomere mit sehr guten Dämpfungscharakteristiken und statischen und dynamischen Leistungsparametern ergeben, sind aus dem Stand der Technik nur vereinzelte Bemühungen bekannt, das für die guten Elastomereigenschaften verantwortliche 1,5-NDI, trotz dessen schwierigeren Handhabung wegen seines hohen Schmelzpunktes, durch leichter handhabbare und preisgünstigere Diisocyanate zu substituieren, da hierbei deutliche mechanische Eigenschaftsverluste resultieren. Charakteristische Wertunterschiede zwischen auf 1,5-NDI und 4,4'-MDI basierenden kompakten PU-Elastomeren im allgemeinen und bei mikrozellularen PU-Elastomeren im besonderen werden im Journal of Elastomers and Plastics, Vol. 21, (1989), Seiten 100 bis 121, dargelegt. Als wesentliche Nachteile für ein mikrozellulares PU-Elastomer auf 4,4'-MDI-Basis werden ein deutlich höherer Dämpfungsgrad mit verstärkter Materialaufheizung und signifikant er-

höhten Setzbeträgen bei dynamischer Belastung angeführt, die schließlich im Vergleich zu PU-Elastomeren auf 1,5-NDI-Basis zu einem schnelleren Materialverschleiß führen.

Trotz dieser offenkundig bestehenden Nachteile wurde bei der Herstellung von mikrozellularen PU-Elastomeren versucht, das 1,5-NDI durch das tieferschmelzende und kostengünstigere 4,4'-MDI zu ersetzen. Diese Versuche beschränken sich jedoch auf den Einsatz neuer Ausgangskomponenten, insbesondere höhermolekularer Polyhydroxylverbindungen, mit deren Verwendung bestimmte mechanische Eigenschaften des mikrozellularen PU-Elastomeren verbessert werden.

Die EP-A-0 496 204 (US-A-5 173 518) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von zelligen PU-Elastomeren unter Verwendung von Polyetherpolycarbonatdiolen, welche Polyoxytetramethylenglykolreste mit einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 500 einkondensiert enthalten, als höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen. Verbessert werden dadurch die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Bruchdehnungswerte, auch bei tieferen Temperaturen. Eine Verbesserung der bekanntlich mit den dynamischen Setzbeträgen korrelierenden statischen Druckverformungsreste nach DIN 53 572 bei 70°C ist jedoch nicht erkennbar. Selbst bei Verwendung von 1,5-NDI als Polyisocyanat werden nur durchschnittliche statische Druckverformungsreste erhalten.

Die EP-B-0 243 832 (US-A-4 798 851), die den Einsatz von Quasiprepolymeren auf 4,4'-MDI-Basis u.a. auch in Verbindung mit Wasser als Treibmittel zur Herstellung von elastischen, kompakten oder zelligen PU- oder PU-Polyharnstoff-Formkörpern beschreibt, beinhaltet als wesentliche erfinderische Lehre die Verwendung eines hydroxylgruppenhaltigen Polykondensates aus einem kurzkettigen Polyoxytetramethylenglykol und einer aliphatischen Dicarbonsäure als höhermolekulare Polyhydroxylverbindung mit der erfinderischen Aufgabe, eine mittels Pumpen gut dosierfähige estergruppenhaltige Polyhydroxylverbindung für zellige oder kompakte PU-Elastomere mit verbesserten mechanischen und hydrolytischen Eigenschaften zu erhalten. Angaben über bleibende Verformungsgrade bei statischer bzw. dynamischer Belastung, wodurch vibrationsbeständige Materialien üblicherweise charakterisiert werden, werden nicht offenbart.

Die DE-A-36 13 961 (US-A-4 647 596) beschreibt ein mikrozellulares PU-Elastomer auf der Grundlage von 4,4'-MDI, das aufgrund einer definierten Zusammensetzung der höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen, bestehend aus einem Copolymeren aus Polytetrahydrofuran und ε-Caprolacton, mechanische Kennwerte aufweist,

die einen günstigen Kompromiß zwischen statischer Festigkeit und dynamischer Belastbarkeit darstellen. Trotz Einsatz teurer Grundstoffe zur Herstellung der Polyhydroxylverbindungen erscheint der dadurch erzielte Leistungsgewinn bei Betrachtung der Prüfwerte "Produkthaltbarkeit, Biegefestigkeit nach De Mattia und bleibende Verformung bei 50 % Kompression" nur relativ gering. Beispielsweise zeigen die im direkten Zusammenhang mit der praxisrelevanten Größe des dynamischen Setzbetrages bestehenden Meßwerte für den Druckverformungsrest nur geringfügige Verbesserungen bei Anwendung der erfindungsgemäßen Lehre.

Auch erscheinen die verwendeten Prüfkriterien "Produkthaltbarkeit und Biegefestigkeit nach De Mattia" für eine praxisnahe Bewertung der dynamischen Eigenschaften nicht ausreichend geeignet, da sie gerade bei partiellen Kennwertverbesserungen nur ungenügend differenziert die objektiv bestehenden Leistungsunterschiede zwischen 4,4'-MDI und 1,5-NDI basierenden Polyurethan-Elastomeren darzustellen vermögen. So zeigt das Beispiel auf 1,5-NDI-Grundlage als Zielgröße kein qualitativ höheres Kennwertniveau als die Beispiele auf 4,4'-MDI-Basis.

Bekannt ist auch die stufenweise Herstellung von PU-Elastomeren. Nach Angaben der DE-A-25 47 864 (US-A-4 191 818) kann ein wärmebeständiges PU-Elastomeres hergestellt werden durch Umsetzung einer im wesentlichen linearen höhermolekularen Dihydroxyverbindung mit einer unterschüssigen Menge Diisocyanat zu einem endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Addukt und nachfolgende Umsetzung dieses Addukts mit einem symmetrischen aromatischen Diisocyanat im Überschuß und Alkandiolen oder Di-(alkylenglykol)-terephthalaten als Kettenverlängerungsmittel. Sofern nach dieser Verfahrensweise zellige PU-Elastomere hergestellt werden sollen, kann als Kettenverlängerungsmittel auch Wasser, gegebenenfalls in Verbindung mit Alkandiolen und/oder Di-(alkylen-glykol)-terephthalaten verwendet werden.

Zellhaltige PU-Elastomere können auch nach dem in der DE-A-2 940 856 (US-A-4 334 033) beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Nach diesem Verfahren werden die höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmittel mit einem organischen Diisocyanat im Verhältnis von OH- zu NCO-Gruppen von 1,2:1 bis 2:1 zu einem hydroxylgruppenhaltigen Prepolymeren umgesetzt. Dieses wird im Gewichtsverhältnis von ungefähr 80 bis 20 : 20 bis 80 in eine Komponente (I) und (II) geteilt, die Komponente (I) wird mit 1,5-NDI im Verhältnis von OH-:NCO-Gruppen von 1:2,5 bis 12 zu einem NCO-Gruppen aufweisenden NDI-Polyurethan-Addukt umgesetzt und die Komponente (II) mit Kettenverlängerungsmittel, Wasser und Zusatzstoffen zu einer

Mischung (II) vereinigt. Das NDI-Polyurethan-Addukt und die Mischung (II) werden schließlich zu einem gegebenenfalls zellhaltigen PU-Elastomeren umgesetzt. Nach diesem Verfahren können die Aufbaukomponenten exakt dosiert und schnell und intensiv gemischt werden. Die PU-Elastomeren sind homogen und besitzen über das gesamte Formteil einheitliche mechanische Eigenschaften.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von kompakten oder vorzugsweise mikrozellularen PU-Elastomeren bereitzustellen, bei dem zumindest teilweise das teuere 1,5-NDI durch leichter handhabbare und kostengünstigere organische Diisocyanate ersetzt werden kann. Trotz der Mitverwendung anderer organischer Diisocyanate sollten die mechanischen Eigenschaften der hergestellten PU-Elastomeren verbessert werden oder zumindest solchen auf 1,5-NDI-Basis im wesentlichen entsprechen. Unabhängig von der Art der verwendeten höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen sollten die mikrozellularen PU-Elastomeren im Vergleich zu PU-Elastomeren auf 4,4'-MDI-Basis eindeutig verbesserte statische und mechanische Kennwerte, insbesondere Druckverformungsreste und dynamische Setzbeträge besitzen, so daß sie insbesondere zur Herstellung von Schwingungs- und Stoßdämpfungssystemen verwendet werden können.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von kompakten oder zelligen, vorzugsweise mikrozellularen PU-Elastomeren durch Umsetzung von

a) höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen und gegebenenfalls

b) niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln mit

c) organischen Polyisocyanaten

in Gegenwart oder Abwesenheit von

d) Katalysatoren,

e) Treibmitteln und

f) Zusatzstoffen,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als organische Polyisocyanate 1,5-Naphthylen-diisocyanat und mindestens ein zusätzliches aromatisches Diisocyanat, ausgewählt aus der Gruppe Toluylen-diisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethan-diisocyanat und Phenylen-di-

isocyanat, und/oder aliphatisches Diisocyanat mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und/oder cycloaliphatisches Diisocyanat mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen verwendet.

Nach der bevorzugt angewandten Herstellungsweise werden die PU-Elastomeren nach dem Prepolymer-Verfahren hergestellt, wobei zweckmäßigerweise aus der höhermolekularen Polyhydroxylverbindung (b) und mindestens einem aromatischen Diisocyanat, ausgewählt aus der Gruppe Toluylen-diisocyanat (TDI), MDI, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat (TODI), 1,2-Diphenylethan-diisocyanat (DIBDI), Phenylen-diisocyanat (PDI) und vorzugsweise 4,4'-MDI und/oder 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HDI) und/oder 1-Isocyanto-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI), ein Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisendes Polyadditionsprodukt hergestellt wird, das durch Umsetzung mit 1,5-NDI, welches in einem Schritt oder portionsweise mit dem Polyadditionsprodukt zur Reaktion gebracht werden kann, in das Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymere übergeführt wird. Mikrozellulare PU-Elastomere können aus derartigen Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren durch Umsetzung mit Wasser oder Mischungen aus Wasser und gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln und/oder Vernetzungsmitteln (b) und/oder höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen (a) hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymere mit einem NCO-Gehalt von 3,3 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3,5 bis 9,0 Gew.-%, die hergestellt werden durch Umsetzung mindestens einer höhermolekularen Polyhydroxylverbindung (a) oder einer Mischung aus (a) und mindestens einem niedermolekularen Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel (b) mit mindestens einem aromatischen Diisocyanat aus der Gruppe TDI, MDI, TODI, DIBDI und PDI, vorzugsweise 4,4'-MDI, und/oder HDI und/oder IPDI zu einem Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsprodukt mit einem NCO-Gehalt zweckmäßigerweise von 0,05 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 1,2 bis 7,5 Gew.-%, und Umsetzung dieses Polyadditionsprodukts mit 1,5-NDI, das in einem Schritt oder vorzugsweise portionsweise der Reaktionsmischung einverleibt und mit dem Polyadditionsprodukt zur Reaktion gebracht werden kann.

Da die Kristallisationsfähigkeit der aus Harnstoff- und/oder Urethangruppen bestehenden Hartsegmente der PU-Elastomeren auf Basis von 1,5-NDI durch die Mitverwendung weniger gut kristallisierender Diisocyanate, wie z.B. des preisgünstigen 4,4'-MDI mit seiner gewinkelten Struktur, erheblich gestört wird, mußte der Fachmann annehmen, daß die resultierenden PU-Elastomeren schlech-

tere statische und dynamische Eigenschaften besitzen als solche auf Basis eines aromatischen Diisocyanats.

Es war daher nicht vorhersehbar, daß die aus 1,5-NDI haltigen aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanatmischungen hergestellten mikrozellularen PU-Elastomeren gute mechanische Eigenschaften besitzen, die mit ausschließlich aus 1,5-NDI hergestellten Elastomeren nahezu vergleichbar sind und bezüglich mikrozellularer PU-Elastomerer auf 4,4'-MDI-Basis eindeutig verbesserte statische, mechanische Kennwerte, insbesondere Druckverformungsreste und dynamische Setzbeträge besitzen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten mikrozellularen PU-Elastomeren sind somit preisgünstiger als PU-Elastomere auf 1,5-NDI-Basis und eignen sich aufgrund ihrer guten statischen, mechanischen Kennwerte vorzüglich zur Herstellung von Schwingungs- und Stoßdämpfungssystemen. Ferner ist die Reaktionsmischung einfacher hand- und verarbeitbar.

Zu den Ausgangsstoffen (a) bis (f) zur Herstellung der kompakten oder vorzugsweise zelligen, z.B. mikrozellularen PU-Elastomeren und dem erfindungsgemäßen Verfahren ist folgendes auszuführen:

a) Geeignete höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen besitzen vorteilhafterweise eine Funktionalität von 3 oder vorzugsweise 2 und ein Molekulargewicht von 500 bis 6.000, vorzugsweise von 800 bis 3.500 und insbesondere von 1.000 bis 3.300 und bestehen zweckmäßigerweise aus hydroxylgruppenhaltigen Polymeren, z.B. Polyacetalen, wie Polyoxymethylenen und vor allem wasserunlöslichen Formalen, z.B. Polybutandiolformal und Polyhexandiolformal, Polyoxyalkylen-polyolen, wie z.B. Polyoxybutylen-glykolen, Polyoxybutylen-polyoxyethylen-glykolen, Polyoxybutylen-polyoxypropylen-glykolen, Polyoxybutylen-polyoxypropylen-polyoxyethylen-glykolen, Polyoxypropylen-polyolen und Polyoxypropylen-polyoxyethylen-polyolen, und Polyester-polyolen, z.B. Polyester-polyolen aus organischen Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäurederivaten und 2- bis 3-wertigen Alkoholen und/oder Dialkylen-glykolen, aus Hydroxycarbonsäuren und Lactonen sowie hydroxylgruppenhaltigen Polycarbonaten.

Als höhermolekulare Polyhydroxylverbindung hervorragend bewährt haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden difunktionelle Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von größer 800 bis 3.500, vorzugsweise von 1.000 bis 3.300 ausgewählt aus der Gruppe der Polyester-polyole, hydroxylgruppenhaltigen Polycarbonate und Polyoxybutylen-gly-

kole. Die höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen können einzeln oder als Mischungen verwendet werden.

Geeignete Polyoxyalkylen-polyole können hergestellt werden nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder Alkalialkoholaten, wie z.B. Natriummethylat, Natrium- oder Kaliumethylat oder Kaliumisopropylat, als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 oder 3, vorzugsweise 2 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie z.B. Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u.a. oder Bleicherde als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid und insbesondere Tetrahydrofuran. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, N-mono- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie mono- und dialkylsubstituiertes Ethylenamin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Alkanolamine, wie z.B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-ethanolamin, Dialkanolamine, wie z.B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, und Trialkanolamine, wie z.B. Triethanolamin, und Ammoniak. Vorzugsweise verwendet werden zwei- und/oder dreiwertige Alkohole, z.B. Alkandiole mit 2 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Glycerin und Trimethylolpropan, und Dialkylenglykole, wie z.B. Diethylen-glykol und Dipropylenglykol.

Als Polyoxyalkylen-polyole bevorzugt verwendet werden Polyoxybutylen-glykole (Polyoxytetramethylen-glykole) mit Molekulargewichten von 500 bis 3.000, vorzugsweise von 650 bis 2.300.

Als Polyhydroxylverbindungen (a) bevorzugt verwendet werden können ferner Polyester-polyole, die beispielsweise aus Alkandicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugs-

weise Alkandicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und/ oder aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Alkandiolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder Dialkylenglykolen hergestellt werden können. Als Alkandicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Decandicarbonsäure. Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind z.B. Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Alkandicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z.B. Dicarbonsäuremono- oder -diester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet werden Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure in Mengenverhältnissen von beispielsweise 20 bis 35:35 bis 50:20 bis 32 Gew.-Teilen, und insbesondere Adipinsäure. Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Alkandiole oder Dialkylenglykole sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin und Trimethylolpropan. Vorzugsweise verwendet werden Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Diole, insbesondere Mischungen aus 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol. Eingesetzt werden können ferner Polyester-polyole aus Lactonen, z.B. ε-Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω-Hydroxycapronsäure.

Zur Herstellung der Polyester-polyole können die aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäuren und vorzugsweise Alkandicarbonsäuren und/oder -derivaten und mehrwertigen Alkoholen katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgasen, wie z.B. Stickstoff, Helium, Argon u.a. in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C gegebenenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 2 ist, polykondensiert werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Veresterungsgemisch bei den obengenannten Temperaturen bis zu einer Säurezahl von 80 bis 30, vorzugsweise 40 bis 30, unter Normaldruck und anschließend unter einem Druck von kleiner als 500 mbar, vorzugsweise 50 bis 150 mbar, polykondensiert. Als Veresterungskatalysatoren kommen beispielsweise Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon- Magnesium-, Titan- und Zinn-

katalysatoren in Form von Metallen, Metalloxiden oder Metallsalzen in Betracht. Die Polykondensation kann jedoch auch in flüssiger Phase in Gegenwart von Verdünnungs- und/oder Schleppmitteln, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, zur azeotropen Abdestillation des Kondensationswassers durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Polyester-polyole werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1:1 bis 1,8, vorzugsweise 1:1,05 bis 1,2 polykondensiert.

Als Polyester-polyole vorzugsweise verwendet werden Poly(alkandioladipate) wie z.B. Poly(ethandioladipate), Poly(1,4-butandioladipate), Poly(ethandiol-1,4-butandioladipate), Poly(1,6-hexandiol-neopentylglykoladipate) und Poly(1,6-hexandiol-1,4-butandioladipate) und Polycaprolactone.

Als geeignete Polyester-polyole sind ferner Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate zu nennen. Derartige hydroxylgruppenhaltige Polycarbonate können beispielsweise hergestellt werden durch Umsetzung der vorgenannten Alkandiole, insbesondere von 1,4-Butandiol und/oder 1,6-Hexandiol, und/oder Dialkylenglykole, wie z.B. Diethylen-glykol, Dipropylenglykol und Dibutylen-glykol, mit Dialkyl- oder Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate werden bevorzugt Polyether-polycarbonatdiole verwendet, die hergestellt werden können durch Polykondensation von

a1) Polyoxybutylen-glykol mit einem Molekulargewicht von 150 bis 500 oder von

a2) Mischungen, die bestehen aus

i) mindestens 10 mol-%, vorzugsweise 50 bis 95 mol-% eines Polyoxybutylen-glykols mit einem Molekulargewicht von 150 bis 500 (a1) und

ii) weniger als 90 mol-%, vorzugsweise 5 bis 50 mol-% mindestens eines von (a1) verschiedenen Polyoxyalkylen-glykols mit einem Molekulargewicht von 150 bis 2.000, mindestens eines Dialkylen-glykols, mindestens eines linearen oder verzweigten Alkandiols mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und mindestens eines cyclischen

Alkandiols mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon

mit Phosgen, Diphenylcarbonat oder Dialkylcarbonaten mit C_1- bis C_4-Alkylgruppen.

b) Zur Herstellung der kompakten oder vorzugsweise zelligen PU-Elastomeren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können zusätzlich zu den höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen (a) gegebenenfalls auch niedermolekulare difunktionelle Kettenverlängerungsmittel (b), niedermolekulare, vorzugsweise tri- oder tetrafunktionelle Vernetzungsmittel (b) oder Mischungen aus Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmitteln verwendet werden.

Derartige Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel (b) werden eingesetzt zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Härte der PU-Elastomeren. Geeignete Kettenverlängerungsmittel, wie z.B. Alkandiole, Dialkylenglykole und Polyoxyalkylen-glykole, und Vernetzungsmittel, z.B. 3- oder 4-wertige Alkohole und oligomere Polyoxyalkylenpolyole mit einer Funktionalität von 3 bis 4, besitzen üblicherweise Molekulargewichte kleiner als 800, vorzugsweise von 18 bis 400 und insbesondere von 60 bis 300. Als Kettenverlängerungsmittel vorzugsweise verwendet werden Alkandiole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2, 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethan-, 1,3-Propan-, 1,5-Pentan-, 1,6-Hexan-, 1,7-Heptan-, 1,8-Octan-, 1,9,Nonan-, 1,10-Decandiol und insbesondere 1,4-Butandiol und Dialkylenglykole mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Diethylenglykol und Dipropylen-glykol sowie Polyoxyalkylen-glykole. Geeignet sind jedoch auch verzweigtkettige und/oder ungesättigten Alkandiole mit üblicherweise nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen, wie z.B. 1,2-Propandiol, 2-Methyl-, 2,2-Dimethyl-propandiol-1,3, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, Buten-2-diol-1,4 und Butin-2-diol-1,4, Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Terephthalsäure-bis-ethylenglykol- oder -butandiol-1,4, Hydroxyalkylenether des Hydrochinons oder Resorcins, wie z.B. 1,4-Di-(β-hydroxyethyl)-hydrochinon oder 1,3-Di-(β-hydroxyethyl)-resorcin, Alkanolamine mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethanolamin, 2-Aminopropanol und 3-Amino-2,2-dimethylpropanol, N-Alkyldialkanolamine, wie z.B. N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, (cyclo)aliphatische Diamine mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylen-, 1,2-, 1,3-Propylen-, 1,4-Butylen- und 1,6-Hexamethylen-diamin, Isophoron-diamin, 1,4-Cyclohexylen-diamin und 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan,

N-Alkyl- und N,N'-Dialkyl-alkylendiamine wie z.B. N-Methyl-propylendiamin und N,N'-Dimethyl-ethylen-diamin und aromatische Diamine, wie z.B. Methylen-bis(4-amino-3-benzoesäure-methylester), 1,2-Bis-(2-aminophenyl-thio)ethan, Trimethylenglykol-di-p-aminobenzoat, 2,4- und 2,6-Toluylen-diamin, 3,5-Diethyl-2,4- und -2,6-toluylen-diamin, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenylmethan und primäre ortho-di-, -tri- und/oder -tetraalkylsubstituierte 4,4'-Diamino-diphenylmethane, wie z.B. 3,3'-Di- und 3,3',5,5'-Tetraisopropyl-4,4'-diamino-diphenylmethan.

Als mindestens trifunktionelle Vernetzungsmittel, die zweckmäßigerweise zur Herstellung der PU-Gießelastomeren mitverwendet werden, seien beispielhaft genannt: tri- und tetrafunktionelle Alkohole, wie z.B. Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Trihydroxycyclohexane und Tetrahydroxyalkylalkylen-diamine, wie z.B. Tetra-(2-hydroxyethyl)-ethylen-diamin oder Tetra-(2-hydroxypropyl)ethylen-diamin sowie oligomere Polyoxyalkylen-polyole mit einer Funktionalität von 3 bis 4.

Die erfindungsgemäß geeigneten Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel (b) können einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Verwendbar sind auch Gemische aus Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmitteln.

Zur Einstellung der Härte der PU-Elastomeren können die Aufbaukomponenten (a) und (b) in relativ breiten Mengenverhältnissen variiert werden, wobei die Härte mit zunehmendem Gehalt an difunktionellen Kettenverlängerungs- und mindestens trifunktionellen Vernetzungsmittel im PU-Elastomeren ansteigt.

In Abhängigkeit von der gewünschten Härte können die erforderlichen Mengen der Aufbaukomponenten (a) und (b) auf einfache Weise experimentell bestimmt werden. Vorteilhafterweise verwendet werden, bezogen auf das Gewicht der höhermolekularen Polyhydroxylverbindung (a), 5 bis 50 Gew.-% des Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittels (b), wobei zur Herstellung von harten PU-Elastomeren vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% eingesetzt werden.

c) Zur Herstellung der kompakten und vorzugsweise mikrozellularen PU-Elastomeren finden erfindungsgemäß zwei organische Polyisocyanate Verwendung, von denen eines aus 1,5-NDI besteht. Als von 1,5-NDI verschiedene aromatische Diisocyanate werden verwendet Toluylen-diisocyanate, z.B. 2,4- und 2,6-TDI

und handelsübliche Mischungen, Diphenylmethan-diisocyanate, z.B. 2,4'-, 2,2'- und vorzugsweise 4,4'-MDI und Mischungen aus mindestens zwei der genannten MDI-Isomeren, 3,3'-Dimethyldiphenyl-diisocyanate, z.B. 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanato-diphenyl (TODI), 1,2-Diphenylethan-diisocyanate, z.B. 2,4'-, 2,2'- und vorzugsweise 4,4'-DIBDI und Mischungen aus mindestens zwei der genannten DIBDI-Isomeren und Phenylendiisocyanate, vorzugsweise 1,4-PDI (p-Phenylen-diisocyanat; PPDI). Aufgrund seiner guten Verarbeitbarkeit und den damit erzielbaren sehr guten mechanischen Eigenschaften der Elastomeren findet insbesondere 4,4'-MDI in Verbindung mit 1,5-NDI zur Herstellung der kompakten und vorzugsweise mikrozellularen PU-Elastomeren Verwendung. Das Molverhältnis von 1,5-NDI zu den aromatischen Diisocyanaten aus der Gruppe TDI, MDI, TODI, DIBDI und PDI kann über einen breiten Bereich, z.B. 1,5-NDI zu aromatischen Diisocyanaten von 1:0,1 bis 1:10, vorzugsweise von 1:0,11 bis 1:9 und insbesondere 1:1 bis 1:4 variiert werden, ohne daß die statischen und dynamischen Kennwerte sich wesentlich verändern. Bei Verwendung von 1,5-NDI und 4,4'-MDI, der vorzugsweise eingesetzten Kombination, liegt das 1,5-NDI/4,4'-MDI-Molverhältnis zweckmäßigerweise im Bereich von 1:0,1 bis 1:10, vorzugsweise von 1:0,11 bis 1:9 und insbesondere von 1:1 bis 1:4. Die aromatischen Diisocyanate können, falls erforderlich, einzeln aufgeschmolzen und gemischt oder gemischt und gemeinsam aufgeschmolzen und als Schmelze zur Herstellung der PU-Elastomeren verwendet werden oder es kann das feste Diisocyanat in die Schmelze des anderen Diisocyanats eingebracht und dort aufgeschmolzen und gelöst werden. Nach der letztgenannten Verfahrensform wird üblicherweise festes 1,5-NDI (Schmelzpunkt 128,5°C) in eine 4,4'-MDI-Schmelze eingebracht und unter Schmelzen gelöst.

Anstelle der aromatischen Diisocyanate oder im Gemisch mit diesen können zur Herstellung der kompakten und vorzugsweise zelligen PU-Elastomeren auch aliphatische Diisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen im verzweigtkettigen oder vorzugsweise linearen Alkylenrest und/oder cycloaliphatische Diisocyanate mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im gegebenenfalls alkylsubstituierten Cycloalkylenrest verwendet werden. Als aliphatische Diisocyanate beispielhaft genannt seien 1,12-Dodecan-, 2-Ethyl-1,4-butan-, 2-Methyl-1,5-pentan-, 1,4-Butan-diisocyanat und vorzugsweise 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HDI). Als cycloaliphatische Diisocyanate kommen beispielsweise in Betracht: Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'- Dicyclohexylmethan-

diisocyanat und vorzugsweise 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI).

Bevorzugt sind jedoch Ausführungsformen, bei denen die organischen Polyisocyanate (c) in Form eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren verwendet werden können. Diese können beispielsweise hergestellt werden durch Umsetzung der 1,5-NDI-haltigen Diisocyanatschmelze mit mindestens einer höhermolekularen Polyhydroxylverbindung (a) oder einer Mischung aus (a) und mindestens einem niedermolekularen Kettenverlängerungsmittel und/oder mindestens einem Vernetzungsmittel (b) oder durch stufenweise Umsetzung der 1,5-NDI-haltigen Diisocyanatschmelze mit mindestens einer höhermolekularen Polyhydroxylverbindung (a) und anschließend mit mindestens einem Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel.

Vorzugsweise verwendet werden jedoch Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymere, die hergestellt werden durch Umsetzung einer Teilmenge oder der Gesamtmenge mindestens einer höhermolekularen Polyhydroxylverbindung (a) oder einer Teilmenge oder der Gesamtmenge der Mischung aus (a) und mindestens einem niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (b) mit mindestens einem aromatischen Diisocyanat aus der Gruppe TDI, MDI, TODI, DIBDI und PDI, vorzugsweise mit 4,4'-MDI und/oder HDI und/oder IPDI zu einem Urethangruppen, vorzugsweise Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsprodukt mit einem NCO-Gehalt von 0,05 bis 8,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,2 bis 7,5 Gew.-% und dessen Umsetzung mit 1,5-NDI zum Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren.

Zur Herstellung der Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsprodukte verwendet man die Aufbaukomponenten (a), gegebenenfalls (b) und (c) vorteilhafterweise in solchen Mengen, daß das Äquivalenzverhältnis der Hydroxylgruppen von (a) oder (a) und (b) zu Isocyanatgruppen der aromatischen Diisocyanate TDI, MDI, TODI, DIBDI und PDI, vorzugsweise 4,4'-MDI, und/oder HDI und/oder IPDI 1 : größer als 1 bis 6, vorzugsweise 1:1,01 bis 4 beträgt. Die Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsprodukte werden danach durch Umsetzung mit einer solchen Menge 1,5-NDI, das in einem Schritt oder vorzugsweise portionsweise in mehreren Schritten, vorzugsweise z.B. in 2 Schritten zur Reaktion gebracht werden kann, in das Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymere übergeführt, daß das Äquivalenzverhältnis der Hydro-

xylgruppen von (a) oder (a) und (b) zu Isocyanatgruppen von 1,5-NDI 1:0,02 bis 6, vorzugsweise 1:0,1 bis 5 und insbesondere 1:0,2 bis 3 beträgt.

Wie bereits ausgeführt wurde, können zur Herstellung der isocyanatgruppenhaltigen Prepolymeren Mischungen aus (a) und (b) verwendet werden. Nach einer bevorzugt angewandten Ausführungsform werden die Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren jedoch hergestellt durch Umsetzung von ausschließlich höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen (a) mit den Polyisocyanaten (c), vorzugsweise mit 4,4'-MDI und 1,5-NDI. Insbesondere geeignet hierfür sind difunktionelle Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 6.000, vorzugsweise von größer als 800 bis 3.500 und insbesondere von 1.000 bis 3.300, die ausgewählt werden aus der Gruppe der Polyester-polyole, der hydroxylgruppenhaltigen Polycarbonate und Polyoxytetramethylen-glykole.

Bei Verwendung von 4,4'-MDI und 1,5-NDI als aromatische Diisocyanate haben sich hierbei Äquivalenzverhältnisse der Hydroxylgruppen von (a) und (b), vorzugsweise von ausschließlich (a), zu NCO-Gruppen des 4,4'-MDI zu NCO-Gruppen des 1,5-NDI von 1 : größer als 1 bis 6:0,02 bis 6 bewährt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren, die vorzugsweise nach den obengenannten Verfahrensvarianten hergestellt werden, besitzen vorteilhafterweise Isocyanatgehalte von 3,3 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3,5 bis 9 Gew.-%, bezogen auf ihr Gesamtgewicht.

Zur Herstellung der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren können die höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen (a) oder Mischungen aus (a) und niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln (b) mit den organischen Polyisocyanaten (c), z.B. in Form einer 1,5-NDI-haltigen aromatischen Diisocyanatmischung oder vorzugsweise stufenweise, wobei zunächst mindestens ein aromatisches Diisocyanat aus der Gruppe TDI, MDI, TODI, DIBDI und PDI, vorzugsweise 4,4'-MDI und danach 1,5-NDI eingesetzt wird, bei Temperaturen von 80 bis 160°C, vorzugsweise von 110 bis 150°C, zur Reaktion gebracht werden.

So können z.B. die Gesamtmenge oder gegebenenfalls Teilmengen 1,5-NDI in einem auf z.B. 110°C temperierten aromatischen Diisocyanat, vorzugsweise 4,4'-MDI, gelöst und zu dieser Mischung die auf z.B. 125°C temperierte Polyhydroxylverbindung (a) und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/

oder Vernetzungsmittel (b) hinzugefügt werden. Nach dem Durchlaufen der maximalen Reaktionstemperatur, die üblicherweise im Bereich von 130 bis 150°C liegt, können in der Abkühlphase, z.B. bei 120 bis 130°C, gegebenenfalls die restlichen Teilmengen 1,5-NDI hinzugefügt und zur Reaktion gebracht werden.

Nach einer anderen Verfahrensweise, die bevorzugt angewandt wird, kann die Komponente (a) oder eine Mischung aus (a) und (b) z.B. auf 140°C erwärmt und bei dieser Temperatur z.B. das aromatische Diisocyanat, vorzugsweise die gesamte Menge des auf 50°C erwärmten 4,4'-MDI, hinzugefügt werden. Unmittelbar nach der 4,4'-MDI-Zugabe kann das gesamte 1,5-NDI einverleibt oder es können nach und nach Teilmengen 1,5-NDI hinzugefügt werden, wobei es sich als vorteilhaft erwiesen hat, eine Teilmenge 1,5-NDI unmittelbar nach der 4,4'-MDI-Zugabe und die andere(n) Teilmenge(n) in der Abkühlphase der Reaktionsmischung einzuverleiben.

Nach Erreichen des theoretisch berechneten Isocyanatgehaltes wird die Reaktion beendet. Hierfür sind üblicherweise Reaktionszeiten im Bereich von 15 bis 200 Minuten, vorzugsweise von 40 bis 150 Minuten erforderlich.

Die Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren können in Gegenwart von Katalysatoren hergestellt werden. Es ist jedoch auch möglich, die Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren in Abwesenheit von Katalysatoren herzustellen und diese der Reaktionsmischung zur Herstellung der PU-Elastomeren einzuverleiben.

d) Als Katalysatoren (d) werden zweckmäßigerweise Verbindungen verwendet, die die Reaktion der Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen der Komponenten (a) und gegebenenfalls (b) mit den Polyisocyanaten (c) stark beschleunigen. In Betracht kommen organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Die organischen Metallverbindungen werden allein oder vorzugsweise in Kombination mit stark basischen Aminen eingesetzt. Genannt seien beispielsweise Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-

Tetraalkyl-alkylendiamine, wie z.B. N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin oder -hexandiamin, Pentamethyl-diethylentriamin, Tetramethyl-diaminoethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, 1,4-Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan und vorzugsweise 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Dimethylethanolamin. Vorzugsweise verwendet werden 0,001 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% Katalysator bzw. Katalysatorkombination bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (a), (c) und gegebenenfalls (b).

e) Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können in Abwesenheit von Feuchtigkeit sowie physikalisch oder chemisch wirkenden Treibmitteln kompakte PU-Elastomere, wie z.B. PU-Gießelastomere hergestellt werden. Vorzugsweise angewandt wird das Verfahren jedoch zur Herstellung von zelligen, vorzugsweise mikrozellularen PU-Elastomeren. Als Treibmittel (e) findet hierfür Wasser Verwendung, das mit den organischen Polyisocyanaten und vorzugsweise Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren (a) in situ unter Bildung von Kohlendioxid und Aminogruppen reagiert, die ihrerseits mit den Isocyanatprepolymeren zu Harnstoffgruppen weiterreagieren und hierbei als Kettenverlängerungsmittel wirken.

Da die Aufbaukomponenten (a) und gegebenenfalls (b) aufgrund der Herstellung und/oder chemischen Zusammensetzung Wasser aufweisen können, bedarf es in manchen Fällen keiner separaten Wasserzugabe zu den Aufbaukomponenten (a) und gegebenenfalls (b) oder der Reaktionsmischung. Sofern jedoch der Polyurethan-Formulierung zusätzlich Wasser einverleibt werden muß zur Erzielung des gewünschten Raumgewichts, wird dieses üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 2,0 Gew.-% und insbesondere von 0,2 bis 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponente (a) bis (c), verwendet.

Als Treibmittel (e) können anstelle von Wasser oder vorzugsweise in Kombination mit Wasser auch niedrigsiedende Flüssigkeiten, die unter dem Einfluß der exothermen Polyadditionsreaktion verdampfen und vorteilhafterweise einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von -40 bis 120°C, vorzugsweise von 10 bis 90°C besitzen, oder Gase als physikalisch wirkende Treibmittel oder chemisch wirkende Treibmittel eingesetzt werden.

Die als Treibmittel geeigneten Flüssigkeiten der oben genannten Art und Gase können z.B ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkane wie z.B. Propan, n- und iso-Butan, n- und iso-Pentan und vorzugsweise der technischen Pentangemische, Cycloalkane und Cycloalkene wie z.B. Cyclobutan, Cyclopenten, Cyclohexen und vorzugsweise Cyclopentan und/oder Cyclohexan, Dialkylether, wie z.B. Dimethylether, Methylethylether oder Diethylether, tert.-Butylmethylether, Cycloalkylenether, wie z.B. Furan, Ketone, wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Acetale und/oder Ketale, wie z.B. Formaldehyddimethylacetal, 1,3-Dioxolan und Acetondimethylacetal, Carbonsäureester, wie z.B. Ethylacetat, Methylformiat und Ethylen-Acrylsäuretertiärbutylester, tertiäre Alkohole, wie z.B. tertiär Butanol, Fluoralkane, die in der Trophosphäre abgebaut werden und deshalb für die Ozonschicht unschädlich sind, wie z.B. Trifluormethan, Difluormethan, Difluorethan, Tetrafluorethan und Heptafluorethan, Chloralkane, wie z.B. 2-Chlorpropan, und Gase, wie z.B. Stickstoff, Kohlenmonoxid und Edelgase wie z.B. Helium, Neon und Krypton und analog Wasser chemisch wirkende Treibmittel wie Carbonsäuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure.

Von den als Treibmittel (e) geeigneten, bezüglich NCO-Gruppen inerten Flüssigkeiten werden vorzugsweise Alkane mit 4 bis 8 C-Atomen, Cycloalkane mit 4 bis 6 C-Atomen oder Mischungen mit einem Siedepunkt von -40 bis 50°C unter Atmosphärendruck aus Alkanen und Cycloalkanen verwendet. Insbesondere eingesetzt werden C_5-(Cyclo)alkane wie z.B. n-Pentan, iso-Pentane und Cyclopentan und ihre technischen Mischungen.

Als Treibmittel geeignet sind ferner Salze, die sich thermisch zersetzen, wie z.B. Ammoniumbicarbonat, Ammoniumcarbamat und/oder Ammoniumsalze organischer Carbonsäuren, wie z.B. die Monoammoniumsalze der Malonsäure, Borsäure, Ameisensäure oder Essigsäure.

Die zweckmäßigste Menge an festen Treibmitteln, niedrigsiedenden Flüssigkeiten und Gasen, die jeweils einzeln oder in Form von Mischungen, z.B. als Flüssigkeits- oder Gasmischungen oder als Gas-Flüssigkeitsmischungen eingesetzt werden können, hängt von der Dichte ab, die man erreichen will und der eingesetzten Menge an Wasser. Die erforderlichen Mengen können durch einfache Handversuche leicht ermittelt werden. Zufriedenstellende Ergebnisse liefern üblicherweise Feststoffmengen von 0,5 bis 35 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-Teilen, Flüssigkeitsmengen von 1 bis 30 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 3 bis 18 Gew.-Teilen und/oder Gas-

mengen von 0,01 bis 80 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 10 bis 35 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (a), (c) und gegebenenfalls (b). Die Gasbeladung mit z.B. Luft, Kohlendioxid, Stickstoff und/oder Helium kann sowohl über die höhermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (b) als auch über die Polyisocyanate (c) oder über (a) und (c) und gegebenenfalls (b) erfolgen.

Als Treibmittel keine Anwendung finden, wie bereits ausgeführt wurde, Perfluorchlorkohlenwasserstoffe.

f) Der Reaktionsmischung zur Herstellung der kompakten und vorzugsweise zelligen PU-Elastomeren können gegebenenfalls auch noch Zusatzstoffe (f) einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Flammschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsverzögerer, Stabilisatoren, Gleit- und Entformungshilfsmittel, Farbstoffe und Pigmente.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen z.B. Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie z.B. die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie Siloxan-Oxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl und Erdnußöl und Zellregler, wie Paraffine, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Zur Verbesserung der Emulgierwirkung, der Zellstruktur und/oder deren Stabilisierung eignen sich ferner oligomere Polyacrylate mit Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen (a) angewandt.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Beschwerungsmittel zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispiels-

weise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrisotil, Talkum; Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Aluminiumsilikat, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid, Zinksulfid sowie Glaspartikel. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Ruß, Melamin, Blähgraphit, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pfropfpolymerisate.

Als verstärkend wirkende Füllstoffe finden vorzugsweise Anwendung Fasern, beispielsweise Kohlefasern oder insbesondere Glasfasern, besonders dann, wenn eine hohe Wärmeformbeständigkeit oder sehr hohe Steifigkeit gefordert wird, wobei die Fasern mit Haftvermittlern und/oder Schlichten ausgerüstet sein können. Geeignete Glasfasern, z.B. auch in Form von Glasgeweben, -matte, -vliesen und/oder vorzugsweise Glasseidenrovings oder geschnittener Glasseide aus alkaliarmen E-Glasern mit einem Durchmesser von 5 bis 200 µm, vorzugsweise 6 bis 15 µm eingesetzt werden, weisen nach ihrer Einarbeitung in die Formmassen im allgemeinen eine mittlere Faserlänge von 0,05 bis 1 mm, vorzugsweise von 0,1 bis 0,5 mm auf.

Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden und werden der Reaktionsmischung üblicherweise in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (a) bis (c), einverleibt.

Geeignete Flammschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tris-(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat und Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat.

Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische Flammschutzmittel wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsentrioxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat oder Cyanursäurederivate, wie z.B. Melamin oder Mischungen aus mindestens zwei Flammschutzmitteln, wie z.B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Stärke und/oder Blähgraphit zum Flammfestmachen der erfindungsgemäß hergestellten PU-Elastomeren verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-Teile der genannten Flammschutzmittel oder

-mischungen für jeweils 100 Gew.-Teile der Aufbaukomponenten (a) bis (c) zu verwenden.

Als Keimbildungsmittel können z.B. Talkum, Calciumfluorid, Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid und feinteiliges Polytetrafluorethylen in Mengen bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufbaukomponenten (a) bis (c), eingesetzt werden.

Geeignete Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den erfindungsgemäßen PU-Elastomeren zugesetzt werden können, sind beispielsweise Halogenide von Metallen der Gruppe I des periodischen Systems, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, gegebenenfalls in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z.B. Chloriden, Bromiden oder Iodiden, sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, sowie substituierte Verbindungen dieser Gruppen und Mischungen davon, die vorzugsweise in Konzentration bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (a) bis (c), verwendet werden.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone sowie sterisch gehinderte Amine, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (a) bis (c), eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel ebenfalls in Mengen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (a) bis (c), zugesetzt werden, sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester und -amide sowie die Fettsäureester des Pentaerythrits.

Ferner können organische Farbstoffe, wie Nigrosin, Pigmente, z.B. Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumsulfidselenid, Phthalocyanine, Ultramarinblau oder Ruß zugesetzt werden.

Nähere Angaben über die oben genannten anderen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers", Band XVI, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, oder dem Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Band VII, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1., 2. und 3. Auflage, 1966, 1983 und 1993 zu entnehmen.

Zur Herstellung der kompakten oder vorzugsweise zelligen PU-Elastomeren können in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren (d), physikalisch wirkenden Treibmitteln (e) und Zusatzstoffen (f), die höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen (a), gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (b) sowie gegebenenfalls die chemisch wirkenden Treibmittel, vorzugsweise Wasser und organischen Polyisocyanate (c) oder vorzugsweise die isocyanatgruppenhaltigen Prepolymeren aus (a), (b) und (c) oder vorzugsweise aus (a) und (c) und Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (b), Mischungen aus Teilmengen (a) und (b), Mischungen aus Teilmengen (a), (b) und Wasser oder vorzugsweise Mischungen aus (b) und Wasser oder Wasser in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht werden, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (c) oder isocyanatgruppenhaltigen Prepolymeren zur Summe der reaktiven Wasserstoffe der Komponenten (a) und gegebenenfalls (b) sowie gegebenenfalls der chemisch wirkenden Treibmittel 0,8 bis 1,2 : 1, vorzugsweise 0,95 bis 1,15 : 1 und insbesondere 1,00 bis 1,05 : 1 beträgt.

Die kompakten oder vorzugsweise zelligen PU-Elastomeren können nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren, wie z.B. dem one shot- oder vorzugsweise Prepolymer-Verfahren, mit Hilfe bekannter Mischvorrichtungen hergestellt werden.

Zur Herstellung der kompakten PU-Elastomeren können die Ausgangskomponenten in Abwesenheit von Treibmitteln (e) üblicherweise bei einer Temperatur von 80 bis 160°C, vorzugsweise von 110 bis 150°C homogen gemischt, die Reaktionsmischung in ein offenes, gegebenenfalls temperiertes Formwerkzeug eingebracht und aushärten gelassen werden. Zur Bildung von zelligen PU-Elastomeren können die Aufbaukomponenten in gleicher Weise in Gegenwart von Treibmittel, vorzugsweise Wasser, gemischt und in das gegebenenfalls temperierte Formwerkzeug eingefüllt werden. Nach der Befüllung wird das Formwerkzeug geschlossen und die Reaktionsmischung unter Verdichtung, z.B. mit einem Verdichtungsgrad von 1,1 bis 8, vorzugsweise von 1,2 bis 6 und insbesondere von 2 bis 4 zur Bildung von Formkörpern aufschäumen gelassen. Sobald die Formkörper eine ausreichende Festigkeit besitzen, werden diese entformt. Die Entformzeiten sind u.a. abhängig von der Formwerkzeugtemperatur, -geometrie und der Reaktivität der Reaktionsmischung und liegen üblicherweise in einem Bereich von 10 bis 60 Minuten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten kompakten PU-Elastomeren besitzen ohne Füllstoff eine Dichte von 1,0 bis 1,4 g/cm^3, vorzugsweise von 1,1 bis 1,25 g/cm^3, wobei Füllstoffe enthaltende Produkte üblicherweise eine Dichte größer als

1,2 g/cm³ aufweisen. Die zelligen PU-Elastomeren zeigen Dichten von 0,2 bis 1,1 g/cm³, vorzugsweise von 0,35 bis 0,80 g/cm³.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten PU-Elastomeren finden Verwendung zur Herstellung von Formkörpern, vorzugsweise für den Maschinenbau und den Verkehrsmittelsektor. Die zelligen PU-Elastomeren eignen sich insbesondere zur Herstellung von Dämpfungs- und Federelementen z.B. für Verkehrsmittel, vorzugsweise Kraftfahrzeuge, Puffern und Deckschichten.

Beispiele

Vergleichsbeispiel I

a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren auf 1,5-NDI-Basis

1.000 Gew.-Teile (0,5 mol) eines Poly(ethandiol(0,5 mol)-1,4-butandiol(0,5 mol)-adipats(1 mol)) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2.000 (errechnet aus der experimentell ermittelten Hydroxylzahl) wurden auf 140°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 240 Gew.-Teilen (1,14 mol) festem 1,5-NDI unter intensivem Rühren versetzt und zur Reaktion gebracht.

Man erhielt ein Prepolymeres mit einem NCO-Gehalt von 4,32 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 2.800 mPa·s (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter der Firma Haake, mit dem auch die Viskositäten der folgenden Vergleichsbeispiele und Beispiele gemessen wurden.).

b) Herstellung zelliger Formteile

Vernetzerkomponente, die bestand aus

20,7 Gew.-Teilen 2,2',6,6'-Tetraisopropyldiphenyl-carbodiimid,
2,9 Gew.-Teilen eines Gemisches aus ethoxylierter Öl- und Ricinolsäure mit durchschnittlich 9 Oxyethyleneinheiten,
3,8 Gew.-Teilen des Monoethanolaminsalzes der n-Alkylbenzolsulfonsäure mit C_9- bis C_{15}-Alkylresten,
36,3 Gew.-Teilen Natriumsalz von sulfatiertem Ricinusöl,
36,3 Gew.-Teilen Wasser und

0,03 Gew.-Teilen einer Mischung aus
30 Gew.-% Pentamethyl-diethylentriamin und
70 Gew.-% N-Methyl-N'-(dimethylaminomethyl)-piperazin.

100 Gew.-Teile des auf 90°C temperierten Isocyanatprepolymeren, hergestellt nach Vergleichsbeispiel Ia, wurden mit 2,4 Gew.-Teilen der Vernetzerkomponenten ca. 8 Sekunden lang intensiv gerührt. Die Reaktionsmischung wurde danach in ein auf 80°C temperiertes, verschließbares, metallisches Formwerkzeug eingefüllt, das Formwerkzeug verschlossen und die Reaktionsmischung aushärten gelassen. Nach 25 Minuten wurde der mikrozellulare Formkörper entformt und zur thermischen Nachhärtung bei 110°C 16 Stunden getempert.

Vergleichsbeispiel II

a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren auf 4,4'-MDI-Basis

Man verfuhr analog den Angaben des Vergleichsbeispiels Ia, verwendete jedoch anstelle von 1,5-NDI 380 Gew.-Teile (1,52 mol) auf 50°C temperiertes 4,4'-MDI.

Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 6,19 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 1.600 mPa·s (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

b) Herstellung einer zelligen Prüfplatte

100 Gew.-Teile des Prepolymeren nach Vergleichsbeispiel IIa und 3,42 Gew.-Teile der Vernetzerkomponente nach Vergleichsbeispiel Ib wurden analog den Angaben des Vergleichsbeispiels I umgesetzt und die Reaktionsmischung zu Prüfplatten geformt. Die Reaktionsmischung ließ sich nicht zu Prüffedern für die dynamische Prüfung verarbeiten.

Vergleichsbeispiel III

a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren auf 4,4'-MDI-Basis

Eine Mischung aus 1.000 Gew.-Teilen des in Vergleichsbeispiel I beschriebenen Poly(ethandiol-1,4-butandioladipats) und 3 Gew.-Teilen Trimethylolpropan wurde analog den Angaben von Vergleichsbeispiel II mit 380 Gew.-Teilen (1,52 mol) auf 50°C temperiertem 4,4'-MDI umgesetzt.

Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 5,80 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 1.750 mPa·s (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

b) Herstellung zelliger Formteile

Aus 100 Gew.-Teilen des Prepolymeren nach Vergleichsbeispiel IIIa und 3,1 Gew.-Teilen der Vernetzerkomponente nach Vergleichsbeispiel Ib wurden analog den Angaben des Vergleichsbeispiels I Formkörper hergestellt.

Vergleichsbeispiel IV

a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren auf TODI-Basis

Man verfuhr analog den Angaben des Vergleichsbeispiels Ia, verwendete jedoch anstelle von 1,5-NDI 290 Gew.-Teile (1,097 mol) 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyl-diisocyanat (Tolidindiisocyanat (TODI)).

Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 3,76 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 5.100 mPa·s (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

b) Herstellung zelliger Formteile

Aus 100 Gew.-Teilen des Prepolymeren nach Vergleichsbeispiel IVa und 2,07 Gew.-Teilen der Vernetzerkomponente nach Vergleichsbeispiel Ib wurden analog den Angaben des Vergleichsbeispiels I Formkörper hergestellt, die erst nach einer Formstandzeit von 40 Minuten entformt und zur thermischen Nachhärtung bei 110°C 16 Stunden getempert wurden.

Beispiel 1

a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren auf 4,4'-MDI/1,5-NDI-Basis

1.000 Gew.-Teile (0,5 mol) eines Poly(ethandiol(0,5 mol)-1,4-butandiol(0,5 mol)-adipats(1 mol)) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2.000 (errechnet aus der experimentell ermittelten Hydroxylzahl) wurden auf 140°C erwärmt, unter intensivem Rühren 190 Gew.-Teile (0,76 mol) auf 50°C temperiertes 4,4'-MDI und unmittelbar danach 80 Gew.-Teile (0,38 mol) festes 1,5-NDI hinzugefügt und zur Reaktion gebracht. Nach einer Reaktionszeit von ca. 30 Minuten erhielt man ein Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisendes Polyadditionsprodukt mit einem NCO-Gehalt von 4,1 Gew.-%, das bei 120°C mit zusätzlichen 80 Gew.-Teilen (0,38 mol) festem 1,5 NDI umgesetzt und in ca. 40 Minuten unter Rühren auf 90°C abgekühlt wurde.

Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 6,27 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 3.200 mPa·s (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

b) Herstellung zelliger Formkörper

100 Gew.-Teile des auf 90°C temperierten Isocyanatprepolymeren auf 4,4'-MDI/1,5-NDI-Basis, hergestellt nach Beispiel 1a, wurden unter intensivem Rühren mit 3,48 Gew.-Teilen der Vernetzerkomponente, hergestellt nach Vergleichsbeispiel Ib, gemischt.

Nach einer Rührzeit von ca. 8 Sekunden wurde die Reaktionsmischung in ein auf 80°C temperiertes, verschließbares, metallisches Formwerkzeug eingefüllt, das Formwerkzeug verschlossen und die Reaktionsmischung aushärten gelassen. Nach 25 Minuten Formstandzeit wurde der mikrozellulare Formkörper entformt und zur thermischen Nachhärtung bei 110°C 16 Stunden lang getempert.

Beispiel 2

a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren auf 4,4'-MDI/1,5-NDI-Basis

Man verfuhr analog den Angaben des Beispiels 1, versetzte jedoch die 1.000 Gew.-Teile (0,5 mol) des Poly(ethandiol-1,4-butandiol-adipats) zunächst mit 285 Gew.-Teilen

(1,14 mol) 4,4'-MDI und unmittelbar danach mit 40 Gew-Teilen (0,19 mol) 1,5-NDI.

Nach einer Reaktionszeit von ca. 30 Minuten fügte man zu dem erhaltenen Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsprodukt, das einen NCO-Gehalt von 5,2 Gew.-% besaß, weitere 40 Gew.-Teile (0,19 mol) 1,5-NDI.

Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 6,24 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 1.800 mPa·s (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

b) Herstellung zelliger Formkörper

Die Herstellung der zelligen Formkörper erfolgte unter Verwendung des Prepolymeren nach Beispiel 2a analog den Angaben des Beispiels 1b.

Beispiel 3

a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren auf 4,4'-MDI/1,5-NDI-Basis

Man verfuhr analog den Angaben des Beispiels 1, versetzte jedoch die 1.000 Gew.-Teile (0,5 mol) des Poly(ethandiol-1,4-butandiol-adipats) zunächst mit 285 Gew.-Teilen (1,14 mol) 4,4'-MDI und unmittelbar danach mit 80 Gew-Teilen (0,381 mol) 1,5-NDI.

Nach einer Reaktionszeit von ca. 60 Minuten in einem Temperaturbereich von 160 bis 90°C erhielt man ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 6,17 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 1.800 mPa·s (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

b) Herstellung zelliger Formkörper

Die Herstellung der zelligen Formkörper erfolgte unter Verwendung des Prepolymeren nach Beispiel 2a analog den Angaben des Beispiels 1b.

Beispiel 4

a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren auf 4,4'-MDI/1,5-NDI-Basis

40 Gew.-Teile (0,19 mol) festes 1,5-NDI wurden in 285 Gew.-Teilen (1,14 mol) auf 110°C erwärmtes 4,4'-MDI gelöst. Zu dieser Lösung fügte man unter intensivem Rühren portionsweise in einem Zeitraum von 7 Minuten 1.000 Gew.-Teile (0,5 mol) des in Beispiel 1a genannten, auf 125°C temperierten Poly(ethandiol-1,4-butandiol-adipats).

Nach einer Reaktionszeit von ca. 35 Minuten bei 110 bis 120°C erhielt man ein Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisendes Polyadditionsprodukt mit einem NCO-Gehalt von 5,2 Gew.-%, das mit weiteren 40 Gew.-Teilen (0,19 mol) festem 1,5-NDI umgesetzt wurde. Nach einer Reaktionszeit von ca. 70 Minuten bei 100 bis 120°C ließ man die Reaktionsmischung auf 90°C abkühlen.

Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 6,17 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 2.100 mPa·s (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

b) Herstellung zelliger Formkörper

Die Herstellung der zelligen Formkörper erfolgte unter Verwendung des Prepolymeren nach Beispiel 4a analog den Angaben des Beispiels 1b.

Beispiel 5

a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren auf 4,4'-MDI/1,5-NDI-Basis

Man verfuhr analog den Angaben des Beispiels 1, versetzte jedoch die 1.000 Gew.-Teile (0,5 mol) des Poly(ethandiol-1,4-butandiol-adipats) zunächst mit 304 Gew.-Teilen (1,22 mol) 4,4'-MDI und unmittelbar danach mit 32 Gew-Teilen (0,152 mol) 1,5-NDI.

Zu dem erhaltenen Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsprodukt, das einen NCO-Gehalt von 5,4 Gew.-% besaß, fügte man weitere 32 Gew.-Teile (0,152 mol) 1,5-NDI.

Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 6,20 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 1.900 mPa·s (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

b) Herstellung zelliger Formkörper

Die Herstellung der zelligen Formkörper erfolgte unter Verwendung des Prepolymeren nach Beispiel 5a analog den Angaben des Beispiels 1b.

Beispiel 6

a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren auf 4,4'-MDI/1,5-NDI-Basis

Man verfuhr analog den Angaben des Beispiels 1, versetzte jedoch die 1.000 Gew.-Teile (0,5 mol) des Poly(ethandiol-1,4-butandiol-adipats) zunächst mit 342 Gew.-Teilen (1,37 mol) 4,4'-MDI und unmittelbar danach mit 16 Gew.-Teilen (0,076 mol) 1,5-NDI.

Zu dem erhaltenen Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsprodukt, das einen NCO-Gehalt von 5,8 Gew.-% besaß, fügte man 16 Gew.-Teile (0,076 mol) 1,5-NDI.

Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 6,14 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 1.700 mPa·s (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

b) Herstellung zelliger Formkörper

Die Herstellung der zelligen Formkörper erfolgte unter Verwendung des Prepolymeren nach Beispiel 6a analog den Angaben des Beispiels 1b.

Beispiel 7

a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren auf 4,4'-MDI/1,5-NDI-Basis

Man verfuhr analog den Angaben des Beispiels 1, versetzte jedoch die 1.000 Gew.-Teile (0,5 mol) des Poly(ethandiol-1,4-butandiol-adipats) zunächst mit 265 Gew.-Teilen (1,06 mol) 4,4'-MDI und danach mit 37 Gew-Teilen (0,176 mol) 1,5-NDI.

Zu dem erhaltenen Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsprodukt, das einen NCO-Gehalt von 4,7 Gew.-% besaß, fügte man weitere 37 Gew.-Teile (0,176 mol) 1,5-NDI.

Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 5,58 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 2.500 mPa·s (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

b) Herstellung zelliger Formkörper

Aus 100 Gew.-Teilen des Prepolymeren nach Beispiel 7a und 3,08 Gew.-Teilen der Vernetzerkomponente nach Vergleichsbeispiel Ib wurden analog den Angaben des Beispiels 1b Formkörper hergestellt.

Beispiel 8

a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren auf 4,4'-MDI/1,5-NDI-Basis

Man verfuhr analog den Angaben des Beispiels 7, verwendete jedoch anstelle des Poly(ethandiol-1,4-butandiol-adipats) 1.000 Gew.-Teile (0,5 mol) eines Poly(1,4-butandiol(1 mol)-1,6-hexandiol(1 mol)-adipats(2 mol)) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2.000 (errechnet aus der experimentell ermittelten Hydroxyzahl).

Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 5,48 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 3.200 mPa·s (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

b) Herstellung zelliger Formkörper

Aus 100 Gew.-Teilen des Prepolymeren nach Beispiel 8a und 3,02 Gew.-Teilen der Vernetzerkomponente nach Vergleichsbeispiel Ib wurden analog den Angaben des Beispiels 1b Formkörper hergestellt.

An den nach Angaben der Vergleichsbeispiele Ib bis IVb und Beispiele 1b bis 8b hergestellten zelligen Formteilen wurden die statischen und dynamischen mechanischen Eigenschaften der mikrozellulären PU-Elastomeren gemessen.

Die statischen mechanischen Eigenschaften wurden anhand der Zugfestigkeit nach DIN 53 571, der Bruchdehnung nach DIN 53 571, der Weiterreißfestigkeit nach DIN 53 515 und dem Druckverformungsrest bei 80°C in Abwandlung zur DIN 53 572 unter Verwendung von 18 mm

hohen Abstandsstücken und Prüfkörpern mit einer Grundfläche von 40 x 40 mm und einer Höhe von 30 ± 1 mm gemessen. Die Berechnung des Druckverformungsrestes (DVR) erfolgte nach der Gleichung

$$DVR = \frac{Ho - H_2}{Ho - H_1} \cdot 100 \ [\%]$$

in der bedeutet

Ho die ursprüngliche Höhe des Prüfkörpers in mm,
H_1 die Höhe des Prüfkörpers in verformten Zustand in mm und
H_2 die Höhe des Prüfkörpers nach der Entspannung in mm.

Die dynamische mechanischen Eigenschaften werden bestimmt anhand der Wegzunahme (WZ) bei maximaler Krafteinwirkung und dem Setzbetrag (SB) (Figur). Der Formkörper zur Messung des Setzbetrages bestand aus einer zylinderischen Prüffeder mit 3 Segmenteinschnürungen mit einer Höhe von 100 mm, einem Außendurchmesser von 50 mm und einem Innendurchmesser von 10 mm. Nach Belastung der Feder über 100.000 Lastwechsel mit einer Kraft von 6 kN und einer Frequenz von 1,2 Hz wird der SB gemessen als Differenz zwischen Ausgangs- und Endwert der Prüffederhöhe und angegeben in Prozent. Der Setzbetrag ist ein Maß für die bleibende Verformung des zelligen PU-Elastomeren während des Dauerschwingversuches. Je kleiner dieser Setzbetrag ist, desto größer ist die dynamische Leistungsfähigkeit des Materials.

Die Ermittlung der Höhe H_R zur Bestimmung des Setzbetrages nach dynamischer Prüfung erfolgt nach Aufnahme der Kennlinie der Feder: H_0 ist die Ausgangshöhe; der Formkörper wird 3x mit maximaler Kraft vorgedrückt (gemäß Kennlinien maximal Kraft) dann im 4. Zyklus die Kennlinie aufgenommen mit V=50 mm/min. Eindrückgeschwindigkeit. Nach 10 min. wird H_1 bestimmt; das ist die Höhe des Bauteils nach Aufnahme der Kennlinie. Erst danach startet die dynamische Prüfung.

H_R = Resthöhe nach dynamischer Prüfung gemessen nach 24 h Lagerung bei 23°C/50 % rel. Luftfeuchte nach Ende der dynamischen Prüfung. Als Bezugspunkt (=Ausgangshöhe) zur Ermittlung des permanenten Setzbetrages nach dynamischer Prüfung wird aber H_0, die Höhe der Feder in völlig "neuwertigem" Zustand, ohne jede Kompression, genommen:

$$SB = \frac{H_0 - H_R}{H_0} \times 100 \ [\%]$$

Die dynamische Prüfung wird ohne zusätzliche Kühlung in einem klimatisierten Raum bei 23°C und 50 % relative Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die an den Prüfkörpern gemessenen mechanischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

Statische und dynamische mechanische Eigenschaften der zelligen PU-Elastomeren gemäß Vergleichsbeispielen I bis IV und Beispielen 1 bis 8

Beispiel Vergleichs-beispiel	I	II	III	IV	1	2	3	4	5	6	7	8
Isocyanat-prepolymer Diisocyanat-basis	NDI	MDI	MDI	TODI	1 MDI/ 1 NDI	3 MDI/ 1 NDI	3 MDI/ 1 NDI	3 MDI/ 1 NDI	4 MDI/ 1 NDI	9 MDI/ 1 NDI	3 MDI/ 1 NDI	3 MDI/ 1 NDI
NCO-Gehalt [%]	4,32	6,19	5,8	3,76	6,27	6,24	6,17	6,17	6,20	6,14	5,58	5,48
Viskosität 90°C [mPa·s]	2.800	1.600	1.750	5.100	3.200	1.800	1.800	2.100	1.900	1.700	2.500	3.200
Statisch- mechanische Eigenschaften												
Druckver-formungsrest [80°C,%]	20	43	20	18	15	15	12	14	14	20	21	15
Zugfestig-keit [N/mm²]	3,6	4,5	4,3	3,5	4,7	5,2	4,5	4,3	4,6	4,9	4,0	4,0
Dehnung [%]	350	510	460	430	460	490	470	460	490	530	550	470
Weiterreiß-festigkeit [N/mm]	16,2	19,9	17,3	17,1	16,1	17,4	16,5	16,0	18,3	19,4	16,6	13,6
Dynamisch-mechanische Eigenschaften												
Setzbetrag [%]	8	-	16-18	10-12	6-7	7-8	7-8	7-8	8-9	9-10	8-10	9-10
Wegzunahme [mm]	1,4-2,1	-	5,0-5,7	2,4-2,6	1,6-1,9	2,2-2,5	2,4-2,6	2,2-2,4	2,4-2,6	2,5-2,7	2,8-3,0	2,3-2,5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren durch Umsetzung von

a) höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen und gegebenenfalls

b) niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln mit

c) organischen Polyisocyanaten

in Gegenwart oder Abwesenheit von

d) Katalysatoren,

e) Treibmitteln und

f) Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Polyisocyanate 1,5-Naphthylen-diisocyanat und mindestens ein zusätzliches aromatisches Diisocyanat, ausgewählt aus der Gruppe Toluylen-diisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethan-diisocyanat und Phenylen-diisocyanat, und/oder aliphatisches Diisocyanat mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und/oder cycloaliphatisches Diisocyanat mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen eine Funktionalität von 2 bis 3 und ein Molekulargewicht von 500 bis 6.000 besitzen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen difunktionell sind, ein Molekulargewicht von 800 bis 3.500 besitzen und ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyester-polyole, hydroxylgruppenhaltigen Polycarbonate und Polyoxybutylen-glykole.

Zeichn.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kettenverlängerungsmittel ein Molekulargewicht bis 800 besitzen und ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkandiole, Dialkylen-glykole und Polyoxyalkylen-glykole und die Vernetzungsmittel ein Molekulargewicht bis 800 besitzen und ausgewählt sind aus der Gruppe der 3- oder 4-wertigen Alkohole und oligomeren Polyoxyalkylen-polyole mit einer Funktionalität von 3 bis 4.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Polyisocyanate (c) eine fließfähige Mischung aus 1,5-Naphthylen-diisocyanat und mindestens einem zusätzlichen aromatischen Diisocyanat, ausgewählt aus der Gruppe Toluylen-diisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethan-diisocyanat und Phenylen-diisocyanat und/oder 1,6-Hexamethylen-diisocyanat und/oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Polyisocyanate (c) eine Schmelze aus 1,5-Naphthylen-diisocyanat und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die organischen Polyisocyanate (c) in Form eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren, hergestellt aus 1,5-Naphthylen-diisocyanat und zusätzlich mindestens einem anderen aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanat, mindestens einer höhermolekularen Polyhydroxylverbindung (a) und gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln (b) verwendet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die organischen Polyisocyanate (c) in Form eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren verwendet, das hergestellt wird durch Umsetzung einer Teilmenge oder der Gesamtmenge der höhermolekularen Polyhydroxylverbindung (a) oder einer Teilmenge oder der Gesamtmenge der Mischung aus (a) und einem niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (b) mit mindestens einem aromatischen Diisocyanat ausgewählt aus der Gruppe Toluylen-diisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethan-diisocyanat und Phenylen-diisocyanat, und/oder 1,6-Hexamethylen-diisocyanat und/oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan zu einem

Urethangruppen aufweisenden Polyadditionsprodukt und dessen Umsetzung mit 1,5-Naphthylen-diisocyanat zum Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die organischen Polyisocyanate (c) in Form eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren verwendet, das hergestellt wird durch Umsetzung einer Teilmenge oder der Gesamtmenge der höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen (a) oder einer Teilmenge oder der Gesamtmenge der Mischung aus (a) und einem niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (b) mit 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat zu einem Urethangruppen aufweisenden Polyadditionsprodukt und dessen Umsetzung mit 1,5-Naphthylen-diisocyanat zum Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die organischen Polyisocyanate (c) in Form eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren verwendet, das hergestellt wird durch Umsetzung der höhermolekularen Polyhydroxylverbindung (a) oder einer Mischung aus (a) und einem niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (b) mit einem aromatischen Diisocyanat, ausgewählt aus der Gruppe Toluylen-diisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethan-diisocyanat und Phenylen-diisocyanat, und/oder 1,6-Hexamethylen-diisocyanat und/oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan im Äquivalenzverhältnis der Hydroxylgruppen von (a) oder (a) und (b) zu Isocyanatgruppen der organischen Diisocyanate von 1 : größer als 1 bis 6 zu einem Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsprodukt und dieses mit 1,5-Naphthylen-diisocyanat im Äquivalenzverhältnis von Hydroxylgruppen von (a) oder (a) und (b) zu Isocyanatgruppen von 1,5-Naphthylen-diisocyanat von 1 : 0,02 bis 6 in das Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymere überführt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die organischen Polyisocyanate (c) in Form eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren verwendet, das hergestellt wird durch Umsetzung der höhermolekularen Polyhydroxylverbindung (a) oder einer Mischung aus (a) und einem niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (b) mit 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat im Äquivalenzverhältnis der Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen von 1 : größer als 1 bis 6 zu einem Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsprodukt und dieses mit

1,5-Naphthylen-diisocyanat im Äquivalenzverhältnis von Hydroxylgruppen von (a) oder (a) und (b) zu Isocyanatgruppen von 1,5-Naphthylen-diisocyanat von 1 : 0,02 bis 6 in das Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymeren überführt.

12. Verfahren zur Herstellung von zelligen Polyurethan-Elastomeren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel (d) ausgewählt wird aus der Gruppe der Alkane mit 4 bis 8 C-Atomen, der Cycloalkane mit 4 bis 6 C-Atomen und Wasser.

13. Verfahren zur Herstellung von zelligen Polyurethan-Elastomeren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Dichte von 0,2 bis 1,1 g/l besitzen.

14. Isocyanatgruppenhaltige Prepolymere mit einem NCO-Gehalt von 3,3 bis 10 Gew.-%, hergestellt durch Umsetzung mindestens einer höhermolekularen Polyhydroxylverbindung (a) oder einer Mischung aus (a) und einem niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (b) mit mindestens einem aromatischen Diisocyanat, ausgewählt aus der Gruppe Toluylen-diisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethan-diisocyanat und Phenylen-diisocyanat, und/oder 1,6-Hexamethylen-diisocyanat und/oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan zu einem Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsprodukt mit einem NCO-Gehalt von 0,05 bis 8 Gew.-% und dessen Umsetzung mit 1,5-Naphthylen-diisocyanat zum Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren.

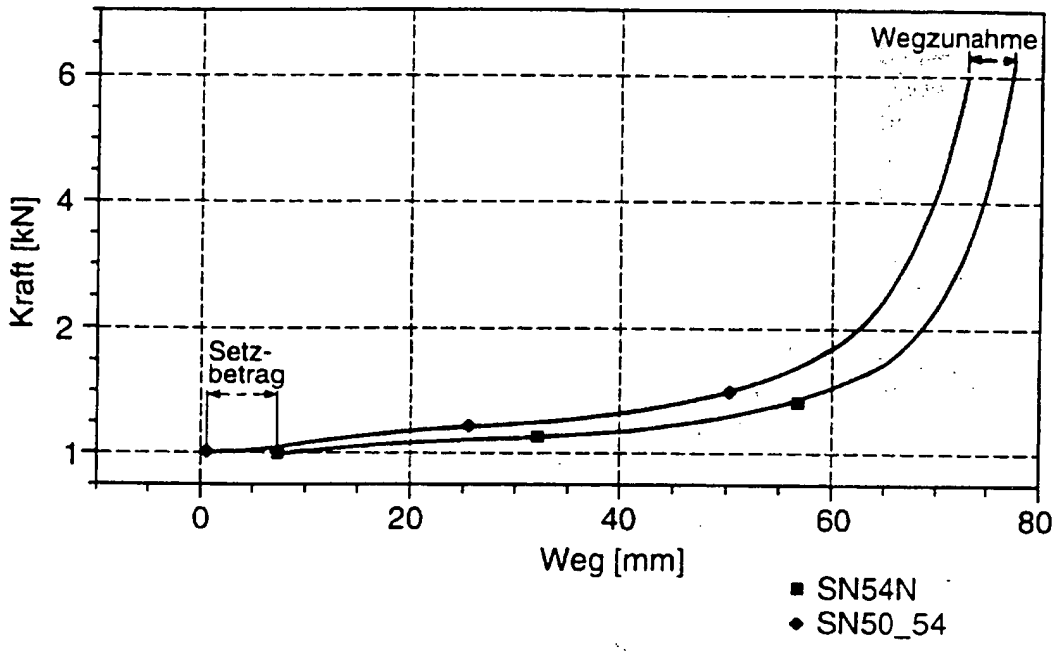
15. Isocyanatgruppenhaltige Prepolymere nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Äquivalenzverhältnis der Hydroxylgruppen von (a) oder (a) und (b) zu NCO-Gruppen der aromatischen Diisocyanate, ausgewählt aus der Gruppe Toluylen-diisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethan-diisocyanat und Phenylen-diisocyanat, und/oder 1,6-Hexamethylen-diisocyanat und/oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan und NCO-Gruppen von 1,5-Naphthylen-diisocyanat 1 : größer als 1 bis 6 : 0,02 bis 6 beträgt.

16. Isocyanatgruppenhaltige Prepolymere mit einem NCO-Gehalt von 3,3 bis 10 Gew.-%, hergestellt durch Umsetzung mindestens einer höhermolekularen Polyhydroxylverbindung (a) oder einer Mischung aus (a) und einem niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (b) mit 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat zu einem Urethan- und Isocyanatgruppen auf-

weisenden Polyadditionsprodukt mit einem NCO-Gehalt von 0,05 bis 8 Gew.-% und dessen Umsetzung mit 1,5-Naphthylen-diisocyanat zum Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren.

17. Isocyanatgruppenhaltige Prepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 3,3 bis 10 Gew.-%, hergestellt durch Umsetzung einer difunktionellen Polyhydroxylverbindung mit einem Molekulargewicht von größer als 800 bis 3.500 ausgewählt aus der Gruppe der Polyester-polyole, hydroxylgruppenhaltigen Polycarbonate und Polyoxytetramethylen-glykole mit 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat zu einem Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsprodukt und dessen Umsetzung mit 1,5-Naphthylen-diisocyanat zum Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren.

18. Isocyanatgruppenhaltige Prepolymere nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Äquivalenzverhältnisse der Hydroxylgruppen von (a) oder (a) und (b) zu NCO-Gruppen des 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanats zu NCO-Gruppen des 1,5-Naphthylen-diisocyanats 1 : größer als 1 bis 6 : 0,02 bis 6 betragen.


Wegzunahme
Kraft [kN]
6
4
2
1
Setz-
betrag
0
20
40
60
80
Weg [mm]
SN54N
SN50_54

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int tional Application No
PCT/EP 96/03946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 135 111 (BAYER) 27 March 1985 see page 2, line 8 - page 10, line 12 see page 14, line 30 - page 15, line 18; claims 1-3; examples	1-4
X,P	DE,A,44 12 329 (BAYER) 12 October 1995 see page 2, line 36 - page 4, line 52; claim 1; examples	1
X,P	DE,A,195 09 819 (POLYURTHANE CHEMICAL) 21 September 1995 see page 2, line 42 - page 6, line 47; claims 1,5,6; examples	1-4
X	DE,A,29 40 856 (ELASTOGRAN) 23 April 1981 cited in the application see page 4, line 8 - page 14, line 4; claims 1,2	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
6 December 1996	20 DEC 1996

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bourgonje, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int tional Application No
PCT/EP 96/03946

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-135111	27-03-85	DE-A-	3329775	28-02-85
		JP-A-	60060125	06-04-85
		US-A-	4521582	04-06-85
DE-A-4412329	12-10-95	NONE		
DE-A-19509819	21-09-95	JP-A-	7252340	03-10-95
		JP-A-	8073552	19-03-96
		CA-A-	2143389	18-09-95
		GB-A-	2287944	04-10-95
DE-A-2940856	23-04-81	US-A-	4334033	08-06-82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inv ionales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03946

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/76

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 135 111 (BAYER) 27.März 1985 siehe Seite 2, Zeile 8 - Seite 10, Zeile 12 siehe Seite 14, Zeile 30 - Seite 15, Zeile 18; Ansprüche 1-3; Beispiele ---	1-4
X,P	DE,A,44 12 329 (BAYER) 12.Oktober 1995 siehe Seite 2, Zeile 36 - Seite 4, Zeile 52; Anspruch 1; Beispiele ---	1
X,P	DE,A,195 09 819 (POLYURTHANE CHEMICAL) 21.September 1995 siehe Seite 2, Zeile 42 - Seite 6, Zeile 47; Ansprüche 1,5,6; Beispiele --- -/--	1-4

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6.Dezember 1996	20. 12. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Bourgonje, A

Formblatt PCT ISA 210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int ...onales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03946

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,29 40 856 (ELASTOGRAN) 23.April 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 8 - Seite 14, Zeile 4; Ansprüche 1,2 -----	1

1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☑ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)